

P24845.P04

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Yoshio HARADA et al.

Serial No. : Not Yet Assigned

Filed : Concurrently Herewith

For : COATING MATERIAL FOR THERMAL BARRIER COATING HAVING
EXCELLENT CORROSION RESISTANCE AND HEAT RESISTANCE AND
METHOD OF PRODUCING THE SAME


CLAIM OF PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

Applicant hereby claims the right of priority granted pursuant to 35 U.S.C. 119 based upon Japanese Application No. 2003-079930, filed March 24, 2003. As required by 37 C.F.R. 1.55, a certified copy of the Japanese application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,
Yoshio HARADA et al.


Bruce H. Bernstein
Reg. No. 29,027

Reg. No. 33,329

March 10, 2004
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.
1950 Roland Clarke Place
Reston, VA 20191
(703) 716-1191



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 9 9 3 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 7 9 9 3 0]

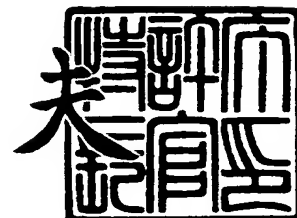
出 願 人 トーカロ株式会社
Applicant(s):



2 0 0 4 年 2 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 3 1 9 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 PH15005

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C23C 20/06

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県明石市大久保町高丘 1 - 8 - 1 8

 【氏名】 原田 良夫

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県芦屋市浜芦屋町 9 - 1 4 - 3 0 5

 【氏名】 水津 竜夫

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県神戸市東灘区魚崎南町 4 - 1 2 - 1 9

 【氏名】 寺谷 武馬

【特許出願人】

 【識別番号】 000109875

 【氏名又は名称】 トーカロ株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100080687

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小川 順三

 【電話番号】 03-3561-2211

【選任した代理人】

 【識別番号】 100077126

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中村 盛夫

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 011947

 【納付金額】 21,000円



【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐食性および耐熱性に優れる熱遮蔽皮膜被覆材並びにその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材の表面に、アルミニウムを含む耐熱合金からなるアンダーコートを有し、このアンダーコートの上に中間層として Cr_2O_3 層を有し、さらにこの中間層の上に ZrO_2 系セラミックスからなるトップコートを有することを特徴とする耐食性および耐熱性に優れる熱遮蔽皮膜被覆材。

【請求項 2】

基材の表面に、アルミニウムを含む耐熱合金からなるアンダーコートを有し、このアンダーコートの上に中間層として、アンダーコート成分中のAlを Cr_2O_3 層介在の下で優先的に酸化して得られる Al_2O_3 層と、その上に形成されているの Cr_2O_3 層を有し、さらにこの中間層の上に ZrO_2 系セラミックスからなるトップコートを有することを特徴とする耐食性および耐熱性に優れる熱遮蔽皮膜被覆材。

【請求項 3】

中間層としての Cr_2O_3 層は、無水クロム酸、クロム酸アンモニウムおよび重クロム酸アンモニウムのうちから選ばれる 1 種または 2 種以上を混合した水溶液を塗布しその後焼成していられる $0.2\sim 10\mu\text{m}$ 層の化学的緻密化処理膜であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の耐食性および耐熱性に優れる熱遮蔽皮膜被覆材。

【請求項 4】

Al_2O_3 層の厚みが $1\sim 30\mu\text{m}$ 厚であることを特徴とする請求項 2 に記載の耐食性および耐熱性に優れる熱遮蔽皮膜被覆材。

【請求項 5】

アンダーコートは、Alの含有量が $3\sim 24\text{ mass\%}$ である下記の化学式で表示される耐熱合金からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の耐食性および耐熱性に優れる熱遮蔽皮膜被覆材。

記

MCrAlX

ここで、

M: Co, Ni および Fe から選ばれる 1 種または 2 種以上

X: Y, Hf, Ta, Cs, Ce, La, Th, W, Si, Pt, Mn および B のうちから選ばれる 1 種または 2 種以上

【請求項 6】

アンダーコートは、溶射法もしくは電子ビーム蒸着法によって $30 \sim 500 \mu\text{m}$ の厚みに形成されたものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の耐食性および耐熱性に優れる熱遮蔽皮膜被覆材。

【請求項 7】

トップコートは、 Y_2O_3 、 CaO 、 CeO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 Yb_2O_3 および Sc_2O_3 から選ばれる少なくとも 1 種の酸化物を $5 \sim 40 \text{ mass\%}$ で含む ZrO_2 系セラミックス皮膜からなり、溶射法または電子ビーム蒸着法によって $50 \sim 600 \mu\text{m}$ の厚みに形成されたものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の耐食性および耐熱性に優れる熱遮蔽皮膜被覆材。

【請求項 8】

基材の表面に、溶射法または電子ビーム蒸着法によって Al 含有量が $3 \sim 24 \text{ mass\%}$ の耐熱合金からなるアンダーコートを形成し、このアンダーコートの表面に、無水クロム酸、クロム酸アンモニウムおよび重クロム酸アンモニウムのいずれか 1 種または 2 種以上の混合水溶液を付着させ、 $500 \sim 900 \text{ K}$ で $1 \sim 5$ 時間加熱焼成する操作を 1 回もしくは複数回繰返すことによって、 Cr_2O_3 層からなる $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ の厚みの中間層を形成し、さらにこの中間層の上に、溶射法または電子ビーム蒸着法によって ZrO_2 系セラミックスのトップコートを形成することを特徴とする耐食性および耐熱性に優れる熱遮蔽皮膜被覆材の製造方法。

【請求項 9】

基材の表面に、溶射法または電子ビーム蒸着法によって Al 含有量が $3 \sim 24 \text{ mass\%}$ の耐熱合金からなるアンダーコートを形成し、このアンダーコートの表面に、無水クロム酸、クロム酸アンモニウムおよび重クロム酸アンモニウムのいずれか 1 種または 2 種以上の混合水溶液を付着した後、 $500 \sim 900 \text{ K}$ で $1 \sim 5$ 時間加熱

焼成する操作を1回もしくは複数回繰返すことによって、 Cr_2O_3 層を $0.2\sim 10\mu\text{m}$ の厚みの中間層を形成し、次いで、大気中、真空中または不活性ガス雰囲気中において $1200\sim 1500\text{ K}$ で $1\sim 20$ 時間加熱することによって、前記 Cr_2O_3 層直下の、アンダーコートの上に、中間層の一部として該アンダーコート中に含まれているAlの優先酸化反応によって生成する Al_2O_3 層を形成させ、前記中間層上に、 ZrO_2 系セラミックスのトップコートを形成することを特徴とする耐食性および耐熱性に優れる熱遮蔽皮膜被覆材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガスタービンやジェットエンジンなどの高温被曝装置の部品の素材として好適なる、熱遮蔽皮膜被覆材およびその製造方法に関するものである。

本発明は、ボイラ、ディーゼル、高炉および熱処理炉などに用いられている、各種の高温被曝材ならびにその製造に対しても好適な技術である。

【0002】

【従来の技術】

ディーゼル、ボイラ、ガスタービンおよびジェットエンジンなどの原動機関は、熱効率の向上を目的として精力的な研究開発が進められていることは周知のとおりである。しかし、熱効率の向上は同時に、構成部材に対する過酷な熱負荷の増大を強いる結果ともなっている。従って、これらの原動機関の高温部に使用される金属材料としては、使用環境下で高い機械的強度を有すると共に、耐高温酸化性および耐高温腐食性に優れることが要求される。

【0003】

このような要求に応えるため、従来、Cr, Ni, Co, W, Ta, AlおよびTiなどの非鉄金属元素を主成分とする、いわゆる超合金と呼ばれる耐熱合金類が多数開発されてきた。

【0004】

しかし、これらの超合金類は、高温強度が最優先されるため、強度の向上に役立たない金属元素の添加は必然的にその割合が低く抑えられる傾向にある。この

ような強度の向上に役立たない金属元素の代表としては、Cr, Al および Si 等があるが、一方でこれらの元素は、耐酸化性、耐高温腐食性に優れていることから、上記のような高温強度を優先した超合金は、耐酸化性や耐高温腐食性に乏しいのが一般的である。

【0005】

このような状況に鑑み、高温環境下で使用する超合金材に対しては、予め Cr や Al, Si などの金属あるいは合金を溶射法や拡散浸透法などによって、その表面に被覆し、超合金の化学的損傷に対する抵抗力の低下を補償している。

【0006】

近年、耐酸化性および耐熱性を有する酸化物や合金類を容易に皮膜化する溶射法が普及し、これと並行して優れた耐酸化性を発揮する MCrAlX 合金（ここで、M は、Ni, Co および Fe から選ばれるいずれか 1 種以上の金属。X は、Y, Hf, Ta, Cs, Pt, Ce, Zr, La, Si および Th から選ばれるいずれか 1 種以上の金属）で示される、溶射材料の開発によって、溶射法の優位性がさらに高められている。

この MCrAlX 合金材料に関する先行技術としては、例えば、特許文献 1 や特許文献 2 に開示の技術がある。

【0007】

また、MCrAlX 合金による溶射皮膜が用いられている分野としては、高温被曝材に施工して用いる熱遮蔽皮膜（Thermal Barrier Coating, NASA Technical Memorandum: NASA-TM-X3425: 以下、単に「TBC」と略記する）がある。この皮膜は、アンダーコートとして MCrAlX 合金製の皮膜を形成し、トップコートとして耐熱性に優れるとともに熱伝導率の小さい、ZrO₂ 系セラミックスの皮膜を積層して被覆してなるものである。

【0008】

このような MCrAlX 合金皮膜と ZrO₂ 系セラミックス皮膜との組合せに係る上記 TBC は、ガスタービンの高温被曝材のみならず、遠心铸造用モールド（例えば、特許文献 3 参照）や熔融板ガラスの搬送用ロールの耐熱性皮膜（例えば、特許文献 4 参照）などの耐熱性皮膜としても利用されている。

【0009】

しかし、MCrAlX合金とZrO₂系セラミックスとを組み合わせたTBCにおいても、昨今の高温化されたガスタービンの運転環境に代表される苛酷な環境下において、しばしば両皮膜の境界からトップコートのみが剥離し、熱遮蔽作用が喪失するという問題があった。

【0010】

この対策として、従来は、アンダーコートとしてのMCrAlX合金皮膜に対し、Al被覆層を酸化させたAl₂O₃層を設けて、その耐酸化力を向上させることによって、トップコートの剥離を防ぐ技術（特許文献5参照）や、トップコートのZrO₂中にCaO、SiO₂を添加して微細な割れを発生させて熱応力を分散させ、このことによってトップコートの剥離を防ぐ方法（例えば、特許文献6参照）、溶射法で形成したトップコートのZrO₂系セラミックス皮膜をレーザ加熱して熔融し、その凝固過程の応力を利用して、トップコートに縦割れを発生させて、熱応力を緩和してトップコートの剥離を防ぐ方法（例えば、特許文献7参照）またトップコートのZrO₂系セラミックスの形成を電子ビーム熱源を用いた蒸着法によって行い、ZrO₂系セラミックスの微結晶を柱状に成長させることによって、熱応力を緩和する技術（例えば、特許文献8参照）などが提案されている。

【0011】

しかし、これらの対策技術は、いずれもその出願当時のガスタービンの使用温度域（1100～1300℃）においては、その目的を充足するものであったが、昨今のとくに稼動温度が1500℃を超えるような使用環境に対しては不十分であった。

【0012】

また、トップコートに微細な割れを発生させたり、ZrO₂系セラミックス粒子を柱状に成長させる皮膜は、熱応力の緩和に効果は認められるものの、燃焼ガス中の腐食成分（例えば、酸素、水蒸気、SO_x、NO_x、NaCl、V₂O₅、Na₂SO₄など）が微細な割れ部や柱状晶の間を通して内部へ侵入し、アンダーコートの耐熱合金を腐食させてトップコートとアンダーコートとの境界面の接合力を低下させる問題点が浮上してきた。

【0013】

【特許文献1】 特開昭59-118847号公報

【特許文献 2】 特開昭 60-141842 号公報

【特許文献 3】 特開昭 64-870503 号公報

【特許文献 4】 特開平 4-460622 号公報

【特許文献 5】 特開昭 62-211387 号公報

【特許文献 6】 特開平 4-36454 号公報

【特許文献 7】 特開昭 58-16094 号公報

【特許文献 8】 特開平 3-87379 号公報

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高温燃焼ガス中で使用される熱遮蔽皮膜（TBC）について、とくに ZrO_2 系セラミックスのトップコートが熱応力の発生によって早期に破壊されたり、局部的に剥離して熱遮蔽機能が喪失する技術的課題とともに、腐食性のとくに厳しい環境下で使用される TBC において、腐食性ガス類によって、耐熱合金製のアンダーコートが選択的に腐食される結果、トップコートとの接合力が低下して、トップコートが剥離する課題をも解決する事を目指したものである。

具体的に述べると、次の通りである。

【0015】

(i) TBC は、通常、 $MCrAlX$ 合金からなるアンダーコートと ZrO_2 系セラミックスからなるトップコートとから構成され、トップコートは主として輻射熱による基材の高温化を防ぐ役割を果たしている。しかし、このトップコートは、急激な温度変化を受けると、しばしばトップコートのみがアンダーコートとの界面から剥離するため、TBC としての機能を喪失する。

【0016】

(ii) 急激な温度変化を受けた TBC では、金属質のアンダーコートとセラミック質のトップコートとが保有する、それぞれの物質固有の熱的特性の差（熱応力）が、極端な形で両コートの界面に集中して発生し、皮膜界面からの剥離が起こる。

【0017】

(iii) 現在の技術により形成されているトップコートは、上記 (ii) 項のよう

な機構で発生する熱応力と輻射による熱伝導率を低下させるため、多孔質な状態が最良とされている（例えば、日本溶射協会編、溶射技術ハンドブック 新技術開発センター出版、1998年5月30日 505頁）が、昨今の高温化されたガスタービンの運転環境下では、多孔質なトップコートは多数の横方向の割れ（アンダーコート面と並行な水平方向の割れ）が発生し、アンダーコートとの界面はもとより、トップコートの中でも横方向（水平方向）の割れの発生とその成長が激しくなり、TBCとしての機能が著しく低下するという問題がある。

【0018】

(iv) 現行技術による多孔質なトップコートは、現在のガスタービンの運転温度では比較的良好なTBC特性を示すが、さらに一段と高いレベルの温度域になると、焼結収縮現象が顕著となって収縮応力が発生し、トップコートの横方向に対しても多数の割れが発生して成長し、トップコートの剥離原因となっている。

【0019】

(v) 上記(i)～(iv)の課題を解決するため、トップコートに微細な縦割れを発生させたり、レーザ照射によってトップコートに縦割れを設けたり、さらにトップコートを電子ビーム蒸着法で成膜して ZrO_2 系セラミックスの超微粒子を柱状に成長させるなどの方法によって、熱応力の発生を緩和させる技術は、物理的な作用によるトップコートの剥離対策としては効果は認められるものの、これらのトップコートの構造は雰囲気ガス成分の内部侵入を容易とする結果、アンダーコートの腐食消耗速度を早めることとなり、TBCの化学的損傷に対してはむしろ促進させている傾向が強い。

【0020】

(vi) TBCの雰囲気ガス成分によるアンダーコートの腐食は、トップコートの縦割れの有無を問わず、いずれのトップコート被覆部材でも発生する。したがって、TBCをガスタービン用部材のみならず、石油分解ガスや化学プラントの高温部材、さらに腐食性ガスを多量に含む雰囲気を使用する場合のアンダーコート表面の腐食に起因するトップコートの剥離は現行の技術では防止することはできない。

【0021】

すなわち、本発明の目的は、従来のガスタービン運転環境はもとより、さらに高温化された1500℃級のガスタービンの部品に適用されているTBCをはじめ、環境の腐食性が極めて厳しい条件下で使用されるTBCに対しても、物理的（熱応力）、化学的（腐食）作用によって発生するトップコートの剥離が起こらず、長期間にわたってその機能を発揮する熱遮蔽皮膜被覆材を提供することにある。

本発明のもう一つの目的は、上記熱遮蔽皮膜を確実に形成するための方法を提案することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】

本発明は、現行技術が抱えている技術的課題を、次に示す手段によって解決したものである。

（1）基材の表面に、アルミニウムを含む耐熱合金からなるアンダーコートを有し、このアンダーコートの上に中間層として0.2～10 μ mのCr₂O₃層を有し、さらにこの中間層の上にZrO₂系セラミックスからなるトップコートを有することを特徴とする耐食性および耐熱性に優れる熱遮蔽皮膜被覆材。

【0023】

（2）基材の表面に、アルミニウムを含む耐熱合金からなるアンダーコートを有し、このアンダーコートの上に中間層として、アンダーコート成分中のAlをCr₂O₃層介在の下で優先的に酸化してアンダーコートの表面に生成させたAl₂O₃層と、その上に形成されている0.2～10 μ mのCr₂O₃層を有し、さらにこの中間層の上に、ZrO₂系セラミックスからなるトップコートを有することを特徴とする耐食性および耐熱性に優れる熱遮蔽皮膜被覆材

【0024】

（3）中間層としてのCr₂O₃層は、無水クロム酸、クロム酸アンモニウムおよび重クロム酸アンモニウムのうちから選ばれる1種または2種以上を混合した水溶液を塗布したのち焼成してえられる化学的緻密化処理膜であることが好ましい。

【0025】

なお、本発明においては、

① Al₂O₃層の厚みが1～30 μ m厚であること、が好ましく、

② アンダーコートは、Alの含有量が3～24 mass%である下記の化学式で表示される耐熱合金からなることが好ましく、

記

$M\text{CrAlX}$

ここで、

M: Co, NiおよびFeから選ばれる1種または2種以上

X: Y, Hf, Ta, Cs, Ce, La, Th, W, Si, Pt, MnおよびBのうちから選ばれる1種または2種以上

③ アンダーコートは、溶射法もしくは電子ビーム蒸着法によって30～500 μm の厚みに形成されたものであることが好ましく、

④ トップコートは、 Y_2O_3 、 CaO 、 CeO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 Yb_2O_3 および Sc_2O_3 から選ばれる少なくとも1種の酸化物を5～40 mass%で含む ZrO_2 系セラミックス皮膜からなり、溶射法または電子ビーム蒸着法によって50～600 μm の厚みに形成されたものであることが好ましい。

【0026】

(4) 本発明の上記熱遮蔽皮膜被覆部材は、下記の方法を適用して製造される。即ち、本発明は、基材の表面に、溶射法または電子ビーム蒸着法によってAl含有量が3～24 mass%の耐熱合金からなるアンダーコートを形成し、このアンダーコートの表面に、無水クロム酸、クロム酸アンモニウムおよび重クロム酸アンモニウムのいずれか1種または2種以上の混合水溶液を付着させ、500～900 Kで1～5時間加熱焼成する操作を1回もしくは複数回繰返すことによって、 Cr_2O_3 層からなる0.2～10 μm 厚みの中間層を形成し、さらにこの中間層の上に、溶射法または電子ビーム蒸着法によって ZrO_2 系セラミックスのトップコートを形成することを特徴とする耐食性および耐熱性に優れる熱遮蔽皮膜被覆材の製造方法である。

【0027】

(5) また、本発明は、基材の表面に、溶射法または電子ビーム蒸着法によってAl含有量が3～24 mass%の耐熱合金からなるアンダーコートを形成し、このアンダーコートの表面に、無水クロム酸、クロム酸アンモニウムおよび重クロム酸ア

ンモニウム of のいずれか 1 種または 2 種以上の混合水溶液を付着した後、500～900 K で 1～5 時間加熱焼成する操作を 1 回もしくは複数回繰返すことによって、 Cr_2O_3 層からなる 0.2～10 μm 厚みの中間層を形成し、次いで大気中、真空中または不活性ガス雰囲気中において 1200～1500 K で 1～20 時間加熱することによって、前記 Cr_2O_3 層直下の、アンダーコート of の表面に、中間層の一部として該アンダーコート中に含まれている Al の優先酸化反応によって生成する Al_2O_3 層を形成させ、前記中間層上に、 ZrO_2 系セラミックスのトップコート of を形成すること を特徴とする耐食性および耐熱性に優れる熱遮蔽皮膜被覆材の製造方法である。

【0028】

【発明の実施の形態】

まず、本発明に想到するに至った実験と、その結果について説明する。

この実験は、アンダーコート中に含まれる Al が、中間層として設けた CrO_2 層との酸化還元反応によって、その Al が優先的に酸化されて、該アンダーコート of の表層部に、 Al_2O_3 の層を生成する模様について調べたものである。即ち、この実験では、基材上に、Al 含有量の異なる MCrAlX 合金を溶射してアンダーコート of の皮膜を形成し、その後、このアンダーコート皮膜を高温で加熱し、アンダーコートとして用いた MCrAlX 合金溶射皮膜中の Al 含有量、加熱雰囲気および該アンダーコート上に中間層として形成した Cr_2O_3 膜の有無が、 Al_2O_3 層の生成に与える影響について調査した。

【0029】

表 1 に示す MCrAlX 溶射材料を使用し、Ni 基超合金試験片の基材（直径 13 mm × 長さ 60 mm）の表面に、減圧プラズマ溶射法によって、300 μm 厚の耐高温酸化性合金の皮膜を形成した。なお、Ni 基超合金基材の組成も併せて表 1 に示す。

【0030】

【表 1】

種類	化学成分 (mass%)								
	Co	Ni	Cr	Al	Y	Ti	Mo	W	Ta
溶射材料	残り	32.1	21.2	1~30	0.39	—	—	—	—
Ni 基超合金	8.11	残り	15.8	3.45	—	3.60	1.78	2.46	1.92

【0031】

次に、上記試験片を 30 mass%CrO₃水溶液へ浸漬し、その後、750K×20分乾燥する操作を 5 回繰返して耐高温酸化性合金の溶射皮膜（アンダーコート）上に、Cr₂O₃膜（中間層）を形成した。

【0032】

Cr₂O₃膜が形成された上記試験片を、さらに大気中とArガス雰囲気中で1400K×9時間加熱した後、切断し、光学顕微鏡によってAl₂O₃膜の生成の有無およびその状態を観察した。なお、比較例としては、30mass%CrO₃水溶液への浸漬操作を行わない（Cr₂O₃膜の形成を行わない）場合の試験片を用いた。その試験結果を表 2 に示す。

【0033】

【表 2】

No.	MCrAlX 合金皮膜中の Al 含有量 (mass%)	Cr ₂ O ₃ 膜の 生成の有無	加熱による Al ₂ O ₃ 層の生成* ¹		備考* ²
			大気中	Ar 雰囲気中	
1	1	有	×	×	B
2		無	×	×	B
3	2	有	×	△	B
4		無	×	×	B
5	3	有	○	○	A
6		無	△	×	B
7	8	有	○	○	A
8		無	○	×	B
9	12	有	○	○	A
10		無	○	×	B
11	20	有	○	○	A
12		無	○	×	B
13	24	有	○	○	A
14		無	○	×	B
15	30	有	○	○	A
16		無	○	×	B

* 1 × : 連続した Al₂O₃ 層の生成は認められない。
 △ : 部分的に Al₂O₃ 層の生成欠陥が認められる。
 ○ : 連続した Al₂O₃ 層の生成が認められる。

* 2 A : 適合例 B : 比較例

【0034】

表 2 に示す上記実験結果から、基材合金の上に形成アンダーコート中の Al 含有量に関して、次のようなことがわかった。即ち、大気中で加熱処理 (1400K×9 時間) を行った場合アンダーコートの MCrAlX 合金皮膜中の Al 含有量が 3 mass% 未満のもの (No. 1～4) では、Cr₂O₃ 膜の生成の有無に関係なく、緻密な Al₂O₃ 層の生成は認められなかった。一方、Al 含有量が 3 mass% 以上の皮膜 (No. 5～16) では、Cr₂O₃ 膜がなくても Al₂O₃ 層が形成されたが、CoO、NiO などの酸化物も共存しており、また No. 6 の試験片のように Al₂O₃ 層の生成が不連続で、ときには全く生成されていない個所も認められ、不安定であった。

【0035】

一方、Ar ガス雰囲気のように、酸素分圧が極めて小さい条件で加熱処理を行った場合では、アンダーコート上に Cr₂O₃ 層がないケース (No. 2、4、6、8、1

0、12、14、16) では、たとえアンダーコート皮膜中に多量にAlが含まれていたとしても、 Al_2O_3 層の生成は全く認められなかった。これに対し、アンダーコート皮膜中のAl含有量が少ないケース (No. 1 および 3) を除き、 Cr_2O_3 膜のある皮膜 (No. 5、7、9、11、13、15、17) においては、大気下加熱時と同様に常に緻密な Al_2O_3 層が形成されていた。

このことから、Al含有アンダーコート上に、 Cr_2O_3 層を有するものを加熱した場合、該アンダーコート成分中のAlが Cr_2O_3 層と酸化還元反応を起こして、そのAlが選択酸化 (優先的に酸化) して、 Al_2O_3 の薄い膜を生成し、 Cr_2O_3 は少なくともその一部が揮散することがわかった。

【0036】

次に、基材上に、アンダーコート、中間層 (Al_2O_3 、 Cr_2O_3) およびトップコートからなる熱遮蔽皮膜 (TBC) を形成するための方法についての工程に従って説明する。

(A) アンダーコートの形成とその高温酸化特性

溶射法によるTBC形成の第一段階は、耐熱鋼、Ni基合金、Co基合金などの耐熱性金属の基材上にアンダーコートを形成する工程である。ここでは、代表的なアンダーコート用の合金としてMCrAlX合金を採り上げ、その溶射皮膜の高温酸化特性について説明する。

【0037】

一般に、MCrAlX合金の溶射皮膜は、これを加熱すると、この合金を構成する金属がそれぞれの酸化物を生成し、これが皮膜表面に膜状となって存在するようになる。ここに、MCrAlX合金の構成金属のうち、M:CoおよびNi、X:Yとした場合の1273Kにおける酸化物の酸素平衡解離圧 (atm) は表3に示すとおりである。

【0038】

【表 3】

酸化反応	平衡解離圧(atm)
$\text{Co} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CoO}$	1.6×10^{-12}
$2\text{Cr} + 3/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3$	2.5×10^{-22}
$\text{Ni} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NiO}$	1.7×10^{-10}
$2\text{Al} + 3/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3$	1.3×10^{-35}
$2\text{Y} + 3/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Y}_2\text{O}_3$	1.0×10^{-41}

【0039】

表 3 に示したように、MCrAlX 合金の構成金属のうち Y の酸化に必要な酸素の平衡解離圧が最も小さく、 1.0×10^{-41} atm の酸素分圧下で、平衡論的には酸化物 (Y_2O_3) が形成される。しかし、MCrAlX 合金中に含まれる Y 含有量は、一般に 1 mass% 以下と非常に少なく、たとえ合金中に含まれるすべての Y が酸化物を生成したとしても、溶射皮膜の表面全体を覆うことはできない。また、そもそも Y の添加の目的は、保護性酸化膜である Al_2O_3 の密着性を向上させることにあり、 Y_2O_3 そのものが高温環境下において耐高温酸化特性を発揮させるものではない。

【0040】

また、その他の合金構成成分も、酸化に必要な酸素の平衡解離圧が、それぞれ $\text{Al}: 1.3 \times 10^{-35}$ atm、 $\text{Cr}: 2.5 \times 10^{-22}$ atm、 $\text{Co}: 1.6 \times 10^{-12}$ atm および $\text{Ni}: 1.7 \times 10^{-10}$ atm と小さく、大気中のような酸素分圧の高い環境下では、すべての合金元素が酸化物を生成できる条件下に置かれている。そのため、MCrAlX 合金溶射皮膜の表面には、 Al_2O_3 のみならず CoO 、 NiO および Cr_2O_3 などからなる複合酸化物が生成する。これらの複合酸化物は Al_2O_3 に比較すると同一の温度条件では酸化速度が大きく、酸化物として大きな体積をもつこととなる。一般的な TBC では、アンダーコートとトップコートとの界面において、上記のような複合酸化物の生成とその成長とが起こるため、両コートの接合強度が甚だしく低下し、トップコートが剥離する原因となっているのである。

【0041】

そこで、本発明では、上述した実験によって明らかなように、また、次の (B

）項の説明で示す Cr_2O_3 層からなる中間層を形成することによって、アンダーコートに対するトップコートの接合強度の向上を図った。この点が発明の最も特徴的な構成である。

【0042】

なお、 MCrAlX 合金によるアンダーコートの形成方法としては、減圧プラズマ溶射法、高速フレイム溶射法、大気プラズマ溶射法および爆発溶射法など、いずれの溶射法を利用してもよい。当然のことながら、電子ビーム熱源を用いたPVD法（EB-PVD）を好適に利用することができるので、この耐高温酸化性合金皮膜である MCrAlX 合金皮膜の形成方法については、とくに規定するものではない。

【0043】

また、アンダーコートの膜厚は、 $30\sim 500\ \mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましい。なぜなら、 $30\ \mu\text{m}$ より薄い場合は、高温環境下の使用条件では、基材の保護寿命が短く、また $500\ \mu\text{m}$ より厚くしてもアンダーコートとして格別の性能向上が認められないからである。

【0044】

一方、本発明で使用するアンダーコートの MCrAlX 合金は、市販の MCrAlX 合金であれば使用可能であるが、少なくともCr、Ni、Co、Yから選ばれる2種以上の金属成分とAlを $3\sim 24\ \text{mass}\%$ 含むことが必要である。Al含有量の必要性和重要性については、上記実験において明らかにし、また次工程（B）でも説明するが、Al含有量が $3\ \text{mass}\%$ 未満の場合、アンダーコート表面に Al_2O_3 層が形成されるものの、その層厚は薄く、また緻密性に欠けるため、十分な保護性を発揮することができないためである。一方、Al含有量が $24\ \text{mass}\%$ を超える場合、緻密で耐高温酸化性に優れた Al_2O_3 層を形成することができるものの、 MCrAlX 合金皮膜自体が脆く、僅かな衝撃を受けることによって皮膜に亀裂が発生したり、局部的に脱落し、実用化が困難になるためである。

【0045】

（B）アンダーコート表面への Cr_2O_3 層からなる中間層の形成とその高温特性

さて、本発明では、前述の MCrAlX 合金溶射皮膜からなるアンダーコートの高温特性を勘案し、次に示すような処理を行うことによって、緻密で密着性に富み

、かつ保護性に優れた Al_2O_3 からなる層を、 MCrAlX 合金皮膜表面に積極的に生成させることを考えた。以下に、その方法について具体的に説明する。

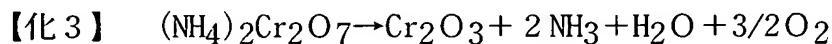
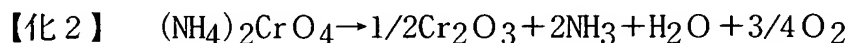
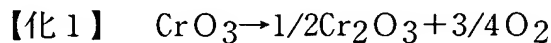
【0046】

① まず、基材の表面に積層形成した MCrAlX 合金溶射皮膜からなるアンダーコートの上に、クロム酸 (CrO_3)、クロム酸アンモニウム $\{(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4\}$ および重クロム酸アンモニウム $\{(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\}$ などの含クロム水溶液を、単独または混合して塗布し、前記 MCrAlX 金属溶射皮膜の表層および表面に、 Cr_2O_3 の層を形成させる。なお、本発明においては、前記水溶液を噴霧または浸漬させることにより、 MCrAlX 合金溶射皮膜の表面に付着、含浸させてもよい。

【0047】

② 次に、上記①の処理を終えた MCrAlX 合金溶射皮膜を、電気炉中で $500\sim 800\text{ K}\times 10\sim 60$ 分加熱し、該溶射皮膜（アンダーコート）表面に結晶性または非結晶性の酸化クロム (Cr_2O_3) を化学的緻密化処理によって生成させる。これは、前記クロム酸、クロム酸アンモニウムおよび重クロム酸アンモニウムの含クロム水溶液が、 $500\sim 800\text{ K}$ に加熱されるとそれぞれ分解し、いずれも下記の化学反応式に従って、最終的には Cr_2O_3 を生成する反応を利用したものである。

なお、この処理は、水溶液を使用するため、 MCrAlX 合金溶射皮膜の微小な凹部や気孔中にも Cr_2O_3 を生成させることが可能である。



【0048】

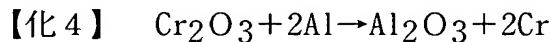
③ 必要に応じ、上記①および②の操作を複数回繰返し、溶射皮膜の表面に生成する Cr_2O_3 膜厚を増加させる。なお、 Cr_2O_3 膜厚は、 $0.2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ とすることが好ましい。これは、 Cr_2O_3 皮膜の膜厚が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ より薄い場合には、効果が十分に得られず、また $10\text{ }\mu\text{m}$ より厚い場合には、その処理に要する時間が多くなり、経済的に不利となり好ましくないためである。なお、この①～③の処理を経て、加熱雰囲気によっては Cr_2O_3 皮膜だけでなく金属 Cr が生成するが、これについては後述する。

【0049】

なお、 Cr_2O_3 皮膜を中間層として、この上に、後述のトップコートを形成する場合（即ち、本発明品をタービン部品に使用する場合、使用時に高温加熱されるために、④工程の処理は必ずしも必要でなくなる）は、以下の④の工程は不要である。この場合、 Cr_2O_3 皮膜の厚さは、 $0.2\sim 10\ \mu\text{m}$ とする。この理由については、後述する。

【0050】

④ 上記③の処理を終えた MCrAlX 合金溶射皮膜を、大気、真空、不活性ガス、化石燃料の燃焼ガスおよび水蒸気などの環境下で $950\sim 1500\text{K}\times 1\sim 30$ 時間加熱する。この加熱処理により、 MCrAlX 合金溶射皮膜（アンダーコート）の表面には、上記③の処理によって生成した Cr_2O_3 とアンダーコート溶射皮膜成分中に含まれるAlとが選択的に酸化還元反応し、下記化学式にしたがい、 Al_2O_3 のみからなる層が、 Cr_2O_3 層の直下の MCrAlX 合金皮膜の表面に均一に形成され、残留 Cr_2O_3 と共に中間層を形造る。



【0051】

上記反応は、CrとAlの酸素との化学的親和力（平衡解離圧）の違いを利用したものであり、Crよりも酸素との化学的親和力の大きい（平衡解離圧が小さい）Alが Cr_2O_3 から酸素を奪う（選択酸化）ことにより、 Al_2O_3 層が形成されるのである。また、 MCrAlX 合金中には、Alの他、CoやNiなども含まれているが、これらの元素はCrよりも酸素との化学的親和力が小さいため（平衡解離圧が大きい）、 Cr_2O_3 から酸素を奪うことができず、結果的には Al_2O_3 のみからなる酸化層が形成されることになる。

【0052】

なお、上記の反応において、本発明では、 Al_2O_3 層を生成させるのに、上記②と上記③の処理を一連の処理として、例えば $500\sim 1500\text{K}$ で $1\sim 30$ 時間の加熱によって実現させる方法であってもよい。

【0053】

次工程で述べるように、トップコートの ZrO_2 系セラミックスの皮膜を形成す

る場合には、上記 Al_2O_3 層の層厚は、 $1\sim 30\ \mu\text{m}$ とすることが好ましい。これは、 Al_2O_3 層厚が、 $1\ \mu\text{m}$ より薄い場合には、緻密性に欠け、優れた耐高温環境性を発揮できないためであり、また $30\ \mu\text{m}$ より厚い場合には、その皮膜形成に長時間を要し、作業効率が著しく低下するからである。

【0054】

図1は、以上の①～④の工程にしたがい、 Al_2O_3 層が形成される過程を模式的に示したものである。例えば、Ni基超合金製の基材1上に形成した、MCrAlX合金皮膜（アンダーコート）2中のAlと、該皮膜上に形成した Cr_2O_3 膜3とが、 $950\sim 1500\text{K}\times 1\sim 30$ 時間の加熱によって優先的に反応してAlが選択酸化され、MCrAlX合金皮膜2上に Al_2O_3 層4が新しく形成される。そして、 Al_2O_3 層4上にAlの還元反応によってCr皮膜層が残留生成するが、このCr皮膜層は、大気中での加熱により直ちに酸化され、再び Cr_2O_3 となるため、最終的には、基材1表面から順に、MCrAlX合金皮膜（アンダーコート）2、 Al_2O_3 層4および Cr_2O_3 皮膜3が形成されることになる。

【0055】

ただし、 $950\sim 1500\text{K}\times 1\sim 30$ 時間の加熱を真空中や不活性ガス中で行うと、Alによって還元されたCr皮膜は、そのまま Al_2O_3 層上に残存することになるため、このような環境で生成される皮膜は、 Al_2O_3 層と Cr_2O_3 膜もしくは金属Crを含む Cr_2O_3 層とから構成されることになる。なお、前記金属Cr皮膜は、ガスタービン実機環境下では、直ちに酸化されて Cr_2O_3 となるため、最終的には上記と同様な挙動に従って同様な皮膜構成となる。

【0056】

さきに述べたように、 Cr_2O_3 層は、 1300K 以上の高温下で CrO_3 となって揮散消耗する特性があるが、本発明では、 Cr_2O_3 皮膜の直下に保護性に優れた Al_2O_3 層が均一に形成されているため、たとえ Cr_2O_3 膜が揮散消耗しても、MCrAlX合金溶射皮膜の耐高温酸化性を維持することができる。

【0057】

以上のように、本発明にかかる方法は、MCrAlX合金溶射皮膜中のAlとその表面に形成した Cr_2O_3 膜との化学反応を利用しているため、加熱時の雰囲気は、大

気中はもとより、真空中、Arなどの不活性ガス中、ガスタービン実機のような化石燃料の燃焼ガス中および水蒸気中などでも、保護性に優れた Al_2O_3 層を生成することができ、加熱雰囲気条件の自由度が非常に高いという特徴がある。

【0058】

(C) トップコートの形成

本発明では、トップコートの形成工程として、次の2種類がある。

① 耐熱合金製の基材の表面に、耐熱合金のアンダーコートを施工し、その表面に化学的な方法で Cr_2O_3 膜を形成した後、この Cr_2O_3 皮膜面にトップコートとして ZrO_2 系セラミックス層を形成させる。

【0059】

② 耐熱合金製の基材の表面に、耐熱合金のアンダーコートを施工し、その表面に化学的な緻密化処理方法で Cr_2O_3 膜を形成した後、これらの皮膜を1273K以上の高温で加熱する。この操作によって、アンダーコートの表面には、前掲のようにAlのみが選択酸化して緻密な Al_2O_3 膜が生成する。この上に、 ZrO_2 系セラミックスのトップコートを施工する。なお、1200K以上の高温環境下では Cr_2O_3 皮膜の一部もしくは全部が昇華していることがあるが、何れの状態においても、トップコートの施工は可能であり、またその効果も十分期待できる。

【0060】

以上のトップコートの形成を終えたTBCの断面構造は、図2(a)および図2(b)に示す通りである。ここで、符号1は基材、2はアンダーコート、3は Cr_2O_3 膜(中間層)、4は Al_2O_3 層、そして5はトップコートである。すなわち、図2(a)では、アンダーコート2の表面に形成した Cr_2O_3 膜3上に、直接 ZrO_2 系セラミックスによるトップコート5を形成したものである。この皮膜構造のTBCは、使用雰囲気中に腐食性の強い SO_x 、HClなどの気相成分があり、その成分がトップコートの開気孔部を通して内部へ侵入したとしても、耐食性に優れた Cr_2O_3 膜の存在によってアンダーコートの腐食は防がれ、長期間にわたって良好なTBC性能を発揮する。

【0061】

また、この構造を有するTBCの使用最高温度は、アンダーコートの表面温度

で1350K未満とすることが好適である。すなわち、1350K以上の環境では、アンダーコート上の Cr_2O_3 が昇華（揮散）して、最終的には、図2(b)のような構造となるためである。しかし、このような熱履歴を受けたTBCのアンダーコート表面には、緻密で優れた耐食性を有する Al_2O_3 膜が均等に生成しているため、アンダーコート表面は前記腐食性のガスなどによって腐食されず、良好な耐食性を維持することができる。

【0062】

以上の説明から理解できるように、本発明のTBCは、アンダーコート上に形成する Cr_2O_3 膜が重要な作用を発揮することとなるが、トップコートの施工に際しては、トップコート粒子が Cr_2O_3 膜を突き破って、アンダーコート表面に達していることが必要である。このため、 Cr_2O_3 膜は余り厚く形成するとアンダーコートとの直接接合が困難となるので、 $0.2\sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲が好適である。すなわち、 $0.2\ \mu\text{m}$ より薄いと Cr_2O_3 膜の作用機構が不十分であり、また $10\ \mu\text{m}$ より厚くなると、トップコート粒子とアンダーコート表面の直接接触が困難となるからである。

【0063】

一方、図2(b)に示す構造は、アンダーコート表面に施工した Cr_2O_3 膜を1350K以上の温度で加熱して、アンダーコート成分のAlが選択酸化してその表面に緻密な Al_2O_3 膜が生成した後、直接トップコートとして ZrO_2 系セラミックス皮膜を形成したものである。

【0064】

なお、トップコート用材料としては、 Y_2O_3 、 CaO 、 CeO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 Yb_2O_3 、 Sc_2O_3 から選ばれる1種以上の酸化物を5～40mass%で含む ZrO_2 系セラミックスが用いられる。これらの材料を大気または減圧プラズマ溶射することによって、 $50\sim 600\ \mu\text{m}$ 厚のトップコートを施工する。またトップコートの形成をEB-PVD法によって施工しても差支えない。

【0065】

ここに、トップコートの膜厚が $50\ \mu\text{m}$ より薄いときは、輻射熱や伝導性の熱からアンダーコートを守る機能が低く、一方、 $600\ \mu\text{m}$ よりも厚くしてもトップ

コートとしての作用機構が格別向上することが認められない上、トップコートを構成する ZrO_2 系セラミックス粒子の相互結合力が弱くなる傾向があるため、経済的にもTBCの性能上からも得策ではない。

【0066】

【実施例】

実施例 1；

この実施例では、上記実験において、準備した表 1 中の試験片 No. 5～8 を用いて、大気プラズマ溶射法によって、8 mass% Y_2O_3 および残部 ZrO_2 （以下、8 Y Z と略称）のトップコートを $300 \mu m$ 厚に形成した後、 $1400 K \times 15$ 分加熱と $25^\circ C$ の水中へ投入する冷却とを繰返す条件の下に、熱衝撃試験を行った。その試験結果を、表 4 に示した。

【0067】

【表 4】

No.	トップコート形成前の試験片の状態				トップコート形成後の試験	備考
	MCrAlX 合金中の Al 含有量 (mass%)	Cr_2O_3 膜生成の有無	1350K×9h 加熱処理の有無		熱衝撃試験結果	
			大気中	Ar 中	1400K×15 分⇔15°C 水中	
1	3	有	無	無	○	A
2			有	無	○	A
3			無	有	○	A
4		無	無	無	○	B
5			有	無	○	B
6			無	有	○	B
7	8	有	無	無	○	A
8			有	無	○	A
9			無	有	○	A
10		無	無	無	○	B
11			有	無	○	B
12			無	有	○	B

(備考)

- (1) MCrAlX 合金組成は、表 1 の通り。
- (2) アンダーコートの形成は減圧プラズマ溶射法により $300 \mu m$ 厚に施工。
- (3) Cr_2O_3 膜の生成は、30% Cr_2O_3 中浸漬後引上げ $750 K \times 20$ 分の操作を 5 回繰返し。
- (4) トップコートの 8 Y Z 膜は $300 \mu m$ 。
- (5) 備考欄 A は適合例 B は比較例。
- (6) 熱衝撃試験欄の○印はトップコートの剥離認めず。

【0068】

表 4 に示した結果から明らかなように、本発明に係る Cr_2O_3 膜の中間層に直接トップコートを形成したもの (No. 1、7) をはじめ、中間層を形成した後、1350 K \times 9 h の加熱処理をした後、トップコートを形成したもの (No. 2、3、8、9) はすべて良好な耐熱衝撃性を有し、トップコートの局部剥離も認められなかった。

すなわち、現行の技術に係る試験片 (No. 4～6、10～12) における皮膜と同等の性能を有していることが確認できた。

【0069】

実施例 2；

実施例 1 の要領でトップコートを形成した試験片の高温腐食試験を行い、本発明に係る TBC の耐食性を評価した。

【0070】

なお、腐食試験は、 SO_2 、HCl それぞれ 1000 ppm 含む空気を筒状電気炉中に 1 分間 100 ml で流しつつ、773 K の温度で 100 h 放置する条件で行ない、試験後試験片の外観観察によってトップコートの剥離の有無を調査した。表 5 は、この結果を示したものである。

【0071】

【表 5】

No.	トップコート形成前の試験片の状態				トップコート形成後の試験		備考
	MCrAlX 合金中の Al 含有量 (mass%)	Cr ₂ O ₃ 膜 生成の有無	1350K×9h 加熱処理の 有無		高温腐食試験結果 773K×100h		
			大気中	Ar 中	SO ₂ (1000ppm)	HCl (1000ppm)	
1	8	有	無	無	○	○	A
2			有	無	○	○	A
3			無	有	○	○	A
4		無	無	無	△	×	B
5			有	無	△	×	B
6			無	有	△	△	B
7	12	有	無	無	○	○	A
8			有	無	○	○	A
9			無	有	○	○	A
10		無	無	無	△	×	B
11			有	無	△	×	B
12			無	有	△	△	B

(備考)

(1) 実施例 1 (表 4) の試験片と同条件で成膜。

(2) 高温腐食試験結果欄の記号。

○: トップコートの剥離なし。

△: 局部的剥離あり。

×: 剥離面積大

(3) 備考欄 Aは適合例 Bは比較例

【0072】

MCrAlX合金の表面にCr₂O₃膜の中間層を設けた後、トップコートを形成した試験片No. 1～3および7～9は、中間層に直接トップコートを形成したもの (No. 1、7) はもとより、1350K×9hの加熱処理を行った後トップコートを積層したもの (No. 2、3、8、9) のいずれについても、トップコートの剥離は全く認められなかった。この原因は、MCrAlX合金のアンダーコート表面に設けられているCr₂O₃膜の中間層 (No. 1、7) の存在によって、また熱処理によってアンダーコート表面に生成した緻密なAl₂O₃層によって、SO₂、HClなどのガス成分による腐食作用が防止された結果であると考えられる。

【0073】

これに対し、Cr₂O₃膜の中間層を設けずにトップコートを形成したもの (No. 4～6、10～12) は、同条件で熱処理をしても、Co、Ni、Cr、Alを含む複合酸化物の生成 (No. 4、5、10、11) や緻密なAl₂O₃層の形成が行われない (No. 6、

12) ため、 SO_2 、 HCl ガスによる腐食作用を受けてトップコートとの接合力が低下し簡単に剥離した。

【0 0 7 4】

実施例 3 ；

この実施例では、アンダーコートとしてAlを 8 mass%含むMCrAlX合金を用いて、その上に実施例 1 の方法で Cr_2O_3 膜の中間層を設けた後、トップコートの ZrO_2 系セラミックスの形成を、特開 2 0 0 0 - 3 0 1 6 5 5 号公報に開示の方法つまりプラズマ溶射法および電子ビーム蒸着法によって、縦割れを有するトップコートを積層したTBC試験片をつくり、実施例 2 と同条件の腐食試験を行った。アンダーコートの厚さは100 μm 、中間層の Cr_2O_3 は3 μm 、トップコートの 8 mass% $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ 系セラミックスの厚さは250 μm である。なお、比較例として、中間層を設けない二層構造皮膜を同条件で腐食試験に供した。

【0 0 7 5】

トップコートの施工を、特開 2 0 0 0 - 3 0 1 6 5 5 号公報記載のプラズマ溶射法で実施した試験片の腐食試験結果を表 6 に、また電子ビーム蒸着法によって ZrO_2 系セラミックスの微粒子の結晶成長を柱状にしたトップコートの試験片の腐食試験結果を表 7 に、それぞれ示す。

【0 0 7 6】

【表 6】

No.	トップコート形成前の試験片の状態				トップコート形成後の試験		備考
	MCrAlX 合金中の Al 含有量 (mass%)	Cr ₂ O ₃ 膜 生成の有無	1350K×9h 加熱処理の 有無		高温腐食試験結果		
			大気中	Ar 中	SO ₂ (1000ppm)	HCl (1000ppm)	
1	8	有	無	無	○	○	A
2			有	無	○	○	A
3			無	有	○	○	A
4		無	無	無	×	×	B
5			有	無	×	×	B
6			無	有	×	×	B

(備考)

(1) トップコートは、特開 2000-301655 号公報の方法による縦割れ発生
8 mass% ZrO₂ 膜厚 250 μm。

(2) 高温腐食試験結果欄の記号

○: トップコートの剥離なし ×: トップコートの剥離なし

(3) 備考欄 Aは適合例 Bは比較例

【0077】

【表 7】

No.	トップコート形成前の試験片の状態			トップコート形成後の試験		備考	
	MCrAlX 合金中の Al 含有量 (mass%)	Cr ₂ O ₃ 膜 生成の有無	1350K×9h 加熱処理の 有無		高温腐食試験結果		
			大気中	Ar 中	SO ₂ (1000ppm)		HCl (1000ppm)
1	8	有	無	無	○	○	A
2			有	無	○	○	A
3			無	有	○	○	A
4		無	無	無	×	×	B
5			有	無	×	×	B
6			無	有	×	×	B

(備考)

(1) トップコートは、電子ビーム蒸着法による柱状結晶組織 (8 mass% Y₂O₃・Zr
O₂) 膜厚 250 μm。

(2) 高温腐食試験結果欄の記号。

○: トップコートの剥離なし ×: トップコートの剥離大

(3) 備考欄 Aは適合例 Bは比較例

【0078】

これらの結果から明らかなように、トップコートに縦割れを発生させたものや
柱状結晶組織のものが、腐食性ガスの SO₂、HCl が容易に内部へ侵入して、ア

ンダーコート表面を腐食してトップコートとの接合強度が弱くなり、簡単に剥離した（表6のNo. 4～6および表7のNo. 4～6）。

【0079】

これに対し、本発明のようにアンダーコート上に Cr_2O_3 膜の中間層を設けた試験片は、トップコートに縦割れが存在したり、柱状結晶であっても、全く異常は認められず健全な状態を維持していた。これらの結果からアンダーコート表面に設けた Cr_2O_3 膜は、トップコートの形態が縦割れであっても、柱状結晶であっても良好な耐食性を発揮することが確認された。

【0080】

【発明の効果】

以上説明したように、ガスタービンやジェットエンジンなどに用いる高温被曝材をはじめ、燃焼炉および各種熱処理炉などの高温部材の表面に含Al耐熱合金の皮膜を形成した後、その表面に化学的処理によって Cr_2O_3 膜の中間層を設け、その上に直接 ZrO_2 系セラミックスとトップコートを形成させることによって、腐食性のガスを含む高温環境下において、優れた耐食性と耐熱性を発揮する熱遮断皮膜を形成することができた。

【0081】

また、化学的に Cr_2O_3 膜を形成させた後、1273K以上の高温環境で熱処理を施して含Al耐熱合金皮膜の表面に Al_2O_3 層を生成させ、その上に直接 ZrO_2 系セラミックスのトップコートを形成することによって、腐食性ガスに耐えるとともに、トップコートとの接合力の高い熱遮断皮膜を形成させることに成功した。

【0082】

以上の技術によって、耐食性と耐熱性を有する熱遮断皮膜の形成が可能となり、各種の高温被曝部材の耐高温性能の向上と使用期間の延長が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る方法によって、含Al合金皮膜表面に Al_2O_3 層が優先的に形成させる過程を示した模式図である。

【図2】本発明に係る方法によって、含Al合金皮膜表面に熱遮断皮膜として ZrO_2 セラミックスのトップコートを形成した場合の断面構造を示したものであ

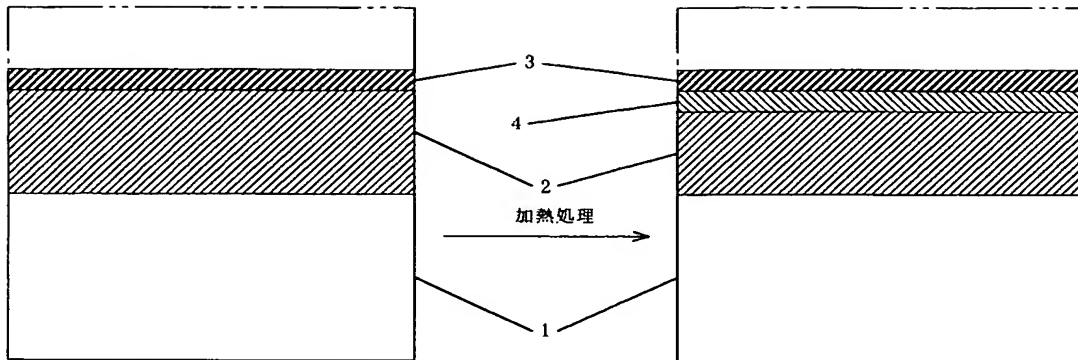
る。

【符号の説明】

- 1 基材
- 2 含Al合金皮膜（アンダーコート）
- 3 Cr_2O_3 層（中間層）
- 4 Al_2O_3 層
- 5 ZrO_2 系セラミックス（トップコート）

【書類名】 図面

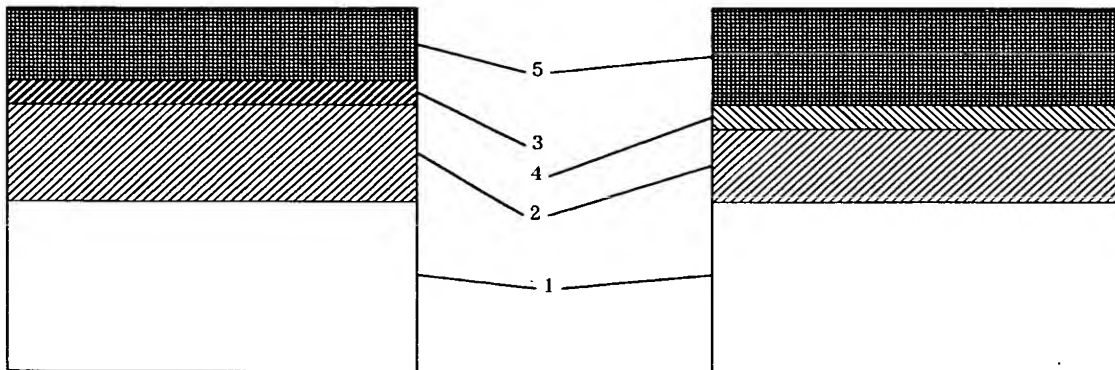
【図 1】



【図 2】

(a)

(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

高温燃焼ガス中で使用される熱遮蔽皮膜（TBC）について、とくに ZrO_2 系セラミックスのトップコートが熱応力の発生によって早期に破壊されたり、局部的に剥離して熱遮蔽機能が喪失する技術的課題とともに、腐食性のとくに厳しい環境下で使用するTBCにおいて、腐食性ガス類によって、耐熱合金製のアンダーコートが選択的に腐食される結果、トップコートとの接合力が低下して、トップコートが剥離する課題をも解決する。

【解決手段】

基材の表面に、アルミニウムを含む耐熱合金からなるアンダーコートを有し、このアンダーコートの上に中間層として Cr_2O_3 層を有し、さらにこの中間層の上に ZrO_2 系セラミックスからなるトップコートを有することを特徴とする耐食性および耐熱性に優れる熱遮蔽皮膜被覆材。

【選択図】

図 2

特願 2 0 0 3 - 0 7 9 9 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 0 9 8 7 5]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県神戸市東灘区深江北町 4 丁目 1 3 番 4 号

氏 名 トーカロ株式会社